

1. Trimethyl-essigsäure.

Mol.-Gewichte $(C_3H_7O_2)_n$; für $n = 1$ ber. 102; $n = 2$ ber. 204. 0.2105 g, 0.5530 g, 0.7350 g Sbst. in 17.6 g Benzol (kryoskopisch): $\Delta = 0.315^\circ$, 0.805° , 1.050° . Gef. Mol.-Gew. 182, 195, 199.

2. Trichlor-essigsäure.

Mol.-Gewichte $(C_2HO_2Cl_3)_n$ für $n = 1$ ber. 163.4; $n = 2$ ber. 326.8. 0.2820 g, 0.5533 g, 0.7863 g Sbst. in 17.6 g Benzol (kryoskopisch): $\Delta = 0.352^\circ$, 0.660° und 0.902° . Gef. Mol.-Gew. 228, 238 248.

0.2485 g, 0.5020 g, 0.8568 g Sbst. in 43.7 g Äthylenbromid: $\Delta = 0.244^\circ$, 0.502° , 0.841° . Gef. Mol.-Gew. 280, 275, 280.

0.4330 g und 1.7619 g Sbst. in 17.2 g Benzol (ebullioskopisch): $\Delta = 0.315^\circ$ und 1.107° . Gef. Mol.-Gew. 216 und 250.

1.0664 g und 2.3565 g Sbst. in 29.8 g Chloroform: $\Delta = 0.525^\circ$ und 1.080° . Gef. Mol.-Gew. 245 und 264.

3. Triphenyl-essigsäure

konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur in siedendem Äthylenbromid untersucht werden; sie ist darin völlig monomolar gelöst.

Mol.-Gew. $(C_{20}H_{16}O_2)_n$ für $n = 1$ ber. 288. 0.0892 g und 0.3375 g Sbst. in 43.4 g Äthylenbromid: $\Delta = 0.046^\circ$ und 0.176° . Gef. Mol.-Gew. 288 und 284.

Hrn. Dr. Walter Meyer danke ich hiermit bestens für seine Mitwirkung.

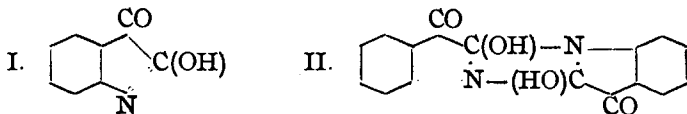
183. A. Hantzsch: Über Isatoid und sogen. Isatol.

(Eingegangen am 19. Februar 1925.)

Auf Grund der Ergebnisse der voranstehenden Arbeit und der Resultate der folgenden Untersuchung über die Reaktion von Benzoylchlorid auf Isatinsilber wird hiermit der bestimmte Nachweis erbracht, daß das nach G. Heller bei dieser Reaktion entstehende „Isatol“ trotz meines von ihm wiederholt bemängelten „Unvermögens, die betr. Versuche nachzuarbeiten“, ebensowenig ein Isomeres des Isatins ist, als G. Hellers angeblichen vier Isomere des Dimethyl-isatins existieren.

Das nach G. Heller durch Erwärmen von unreinem Isatinsilber mit Benzoylchlorid nur in sehr geringer Ausbeute entstehende und sehr schwer zu reinigende Isatol soll bei 194° schmelzen und „trimolekular assoziiert“ sein. Nach meinen mit Hrn. Dr. J. Riegerl ausgeführten Versuchen entsteht hierbei aus reinem Isatinsilber schon bei gewöhnlicher Temperatur in befriedigender Ausbeute ein dem „Isatol“ in allen Eigenschaften sehr ähnlicher Stoff, der sich von ihm im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß er schon bei $178-182^\circ$ schmilzt und in allen Lösungsmitteln dimolar ist, also der Formel $C_{16}H_{10}O_4N_2$ entspricht. Derselbe ist der einfachste Repräsentant der bisher nur in Form seiner Monoalkyläther, der sogenannten Alkylisatoide bekannten, aus Isatin-O-alkyläthern entstehenden dimolaren Kondensationsprodukte des Isatins, also das einfache Isatoid; und zwar entweder das direkte Kondensationsprodukt der unbekanntenen Enolform des Isatins (I), ein Di-enol von der Formel II oder das zugehörige isomere Keto-Enol, das an Stelle des Kohlenstoff-Stickstoff-Vierringes die Gruppe III enthält. Daß die Isatoide in diesen Ketoformen existieren können, konnte auch chemisch dadurch nachgewiesen werden, daß der O-Methyläther des Isatoids, das so-

genannte Methyl-isatoid, fast quantitativ in ein Phenyl-hydrazon übergeführt werden kann.

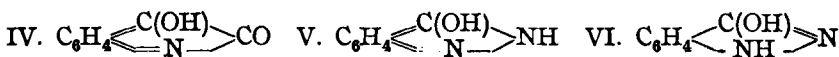
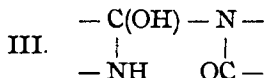


Das Isatoid entsteht aus Isatinsilber und Benzoylchlorid ganz ähnlich wie die Isatoid-monoalkyläther (Alkyl-isatoid) aus Isatinsilber und Alkyljodiden. Wie Isatinsilber als *O*-Salz durch Methyljodid zuerst in den Isatin-*O*-methyläther übergeht, so durch Benzoylchlorid primär in den *O*-Benzoyläther, da dessen Dimethylderivat aus Dimethyl-isatinsilber von mir auf diese Weise isoliert worden ist¹⁾. Wie nun der *O*-Methyläther hierbei schon durch Spuren von Wasser primär zu dem nicht isolierbaren Enol verseift wird, das sich sofort mit noch unverändertem Methyläther zum Isatoid-monomethyläther kondensiert, so wird auch der *O*-Benzoyläther primär dasselbe Enol, und durch dessen spontane Kondensation mit noch unverändertem Benzoyläther den Isatoid-*O*-benzoyläther erzeugen; nur daß letzterer viel leichter als der Methyläther verseift wird, und deshalb bei weiterer Verarbeitung des Reaktionsproduktes wieder durch Spuren von Wasser in das einfache, nicht substituierte Isatoid übergeht.

Der Nachweis der Nicht-Existenz des Isatols

als eines monomolaren, dem Isatin isomeren Stoffes folgt aus dem in der vorangehenden Arbeit gelieferten Nachweis, daß G. Hellers angebliche, von der bekannten Assoziation verschiedene „Struktur-Assoziation“ nicht besteht, schon aus dessen eigenen Molekulargewichts-Bestimmungen; denn danach ist Isatol in keinem Lösungsmittel, insbesondere auch nicht in Eisessig und Phenol, monomolar gelöst, obgleich in diesen Medien alle assoziierten Stoffe, also auch alle Hydroxylverbindungen wie Alkohole, Phenole und Carbonsäuren und auch die Oxy-chinoline monomolar — in Form von Solvaten — gelöst sind, wie die zahlreichen, sorgfältigen Molekulargewichts-Bestimmungen von v. Auwers erwiesen haben, die von G. Heller nicht zitiert bzw. nicht berücksichtigt worden sind.

Auch die nach G. Heller für seine Isatol-Formel (IV) besonders beweiskräftige Analogie zwischen diesem und dem angeblichen γ -Oxy-indazol, die er aus der ihm zuerteilten Formel V ableitet, ist nicht nur nicht vorhanden, da nach der voranstehenden Arbeit das monomolare γ -Oxy-indazol über-

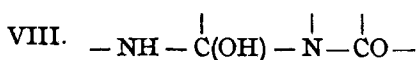
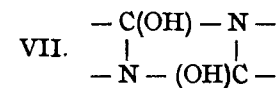


haupt nicht besteht, sondern verwandelt sich sogar dadurch, daß nur das dimolare Bis-oxyindazol existiert, in einen indirekten Beweis dafür, daß auch das monomolare Isatol nicht existiert: Wie sich das γ -Oxy-indazol (VI) als nicht stabile Enolform sofort zu dem dimolaren Bis-oxyindazol polymerisiert, so polymerisiert sich auch die monomolare Enolform des Isatins (I) spontan zu dem gleichfalls dimolaren Isatoid (II).

¹⁾ B. 56, 2116 [1923]

Da nun nach G. Heller sein Isatol in Veratrol, Phenol, siedendem Eisessig und Campher „trimolar assoziiert“ sein soll, könnte es danach nur ein Trimeres des Isatins sein, das den in den Isocyanursäure-Derivaten vorhandenen Kohlenstoff-Stickstoff-Sechsring enthält. Allein auch die trimolare Formel $C_{24}H_{16}O_6N_3$ für das Isatol ist gegenüber der Isatoid-Formel $C_{16}H_{10}O_4N_3$ mindestens noch nicht sicher bewiesen. Denn da sich zahlreiche Molekulargewichts-Bestimmungen G. Hellers, durch die er die Existenz monomolarer echter Isomeren des Dimethyl-isatins und die sogenannte Struktur-Assoziation bewiesen haben wollte, als unrichtig erwiesen haben, so ist mindestens zu verlangen, daß die Bestimmungen am „Isatol“ sorgfältig nachgeprüft werden. Die von ihm angegebenen Zahlen liegen zwischen 396 und 468, variieren also sehr stark, liegen aber meist bei etwa 400, und damit doch erheblich unter dem für die trimolare Formel berechneten Werte von 441. Auch ist seine Angabe, daß Isatol in Eisessig und Campher trimolar sei, durch keine einzige Zahlenangabe belegt worden, und für sein „5-Brom-isatol“ und 5.7-Dichlor-isatol fehlt überhaupt jede Molekulargewichts-Bestimmung, — wozu noch bemerkt sei, daß dieselben von mir ebensowenig wie das einfache Isatol erhalten werden konnten.

Solange als nicht zahlreiche eindeutige Molekulargewichts-Bestimmungen vorliegen, ist die Annahme mindestens gleichberechtigt, daß das Isatol unter der Voraussetzung seiner Existenz als eines chemischen Individuums, dimolar und damit ein Isomeres des Isatoids sein könnte, und daß diese beiden Isomeren sich dadurch unterscheiden, daß das eine ein Di-enol mit der Gruppe VII und das andere ein offenes Keto-Enol mit der Gruppe VIII wäre. Hierfür spricht einmal, daß eine solche Isomerie bereits für die zwei Formen des dimolaren Isatoid-monomethyläthers von den Schmp. 226° und 238° anzunehmen ist, und sodann, daß das Isatol vom Schmp. 194° dem Isatoid vom Schmp. 178° bzw. 182° physikalisch und chemisch so ähnlich ist, daß es schwerlich ein viel höheres Molekulargewicht besitzen dürfte. Jedenfalls ist aber sicher: Wie alle übrigen angeblichen Isomeren in der Isatinreihe, so sind auch die sogenannten Isatole G. Hellers keine Isomeren des Isatins, sondern Polymere.



Bei der Reaktion von Benzoylchlorid auf Isatinsilber, die bei gewöhnlicher Temperatur zum Isatoid und nach G. Heller beim Erwärmen zum Isatol führt, aber auch aus freiem Isatoid und sogar aus dessen Monomethyläther (Methyl-isatoid) durch Silberacetat entstehen sehr eigentümliche

chemisch anomale Silbersalze der Isatoide,

die sich dadurch, daß sie sich in Alkalien lösen, ohne Silberoxyd abzuscheiden, von den normalen Silbersalzen unterscheiden. Deren zuerst bekannt gewordener Repräsentant ist sogar das primäre oder doch zuerst isolierbare Hauptprodukt der Reaktion von Benzoylchlorid auf Isatinsilber und schon von G. Heller beobachtet, aber erst von meinem Mitarbeiter Hrn. Dr. J. Riegerl isoliert worden. Es entsteht auch aus Isatoid und Silberacetat und entspricht der komplizierten empirischen Formel $C_{40}H_{24}O_{10}N_5Ag$. Diese muß

wegen der des Isatoids $C_{16}H_{10}O_4N_2$ noch verdoppelt werden; das Salz ist also ein sehr saures Silbersalz des Isatoids von der Zusammensetzung $2 C_{16}H_9O_4N_2Ag$, $3 C_{16}H_{10}O_4N_2$. Dieses Salz, zugleich das einzige gut (aus Eisessig) krystallisierende Salz des Isatoids, ist etwas rotstichiger als letzteres und löst sich in Alkalien auch mit etwas stärker roter Farbe. Diese anomale Alkalilöslichkeit ist aber nicht durch die komplizierte Zusammensetzung des Isatoidsilbers bedingt, da auch das normal zusammengesetzte Silbersalz aus Isatoid-monomethyläther, $C_{17}H_{11}O_4N_2Ag$, von Alkalien ohne Abscheidung von Silberoxyd gelöst wird.

Ebensowenig können diese Lösungen kolloidales Silberoxyd enthalten. Denn derartige Lösungen sind stets viel dunkler, mindestens braun, während diese im krystallisierten Zustande und in Eisessiglösung rotgelben Silbersalze von Alkalien nur mit der Farbe konzentrierter Bichromatlösungen aufgenommen werden. Sie werden erst sehr langsam unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt.

Hiernach ist die Alkalilöslichkeit dieser Silbersalze nur auf eine einzige Weise, nämlich durch deren Auffassung als Stickstoffsalze, und zwar völlig befriedigend, zu erklären. Denn dieselbe Alkalistabilität ist zuerst von Ley und Schaefer bei dem freilich nicht rein zu erhaltenden Urethansilber nachgewiesen und durch die ihm beigelegte Strukturformel $(C_2H_5O)(HO)C:N.Ag$ erklärt worden. Noch eindeutiger wird dies durch die später von mir nachgewiesene Existenz zweier strukturisomerer Mercuricyanurate von den Formeln $(CN)_3(OHg)_3$ und $(CO)_3(Nhg)_3$ bewiesen, da von diesen nur das primär aus dem Natriumsalz $(CN)_3(ONa)_3$ erhaltene *O*-Salz, nicht aber das sekundär erzeugte *N*-Salz, durch Alkalien zersetzt wird. Danach leiten sich die neuentdeckten alkali-stabilen Silbersalze als Stickstoffsalze von der Keto-Enol-Formel der Isatoide ab und entsprechen also der Formel VIII, in der bei dem am einfachsten zusammengesetzten Salz des Isatoid-monomethyläthers nur das Hydroxyl durch Methoxyl zu ersetzen ist. Daß auch letzteres Salz, obgleich es keine Hydroxylgruppe enthält, sich in Alkali löst und durch Essigsäure wieder gefällt wird, ist deshalb nicht auffallend, weil sogar der Isatin-*N*-methyläther und das unten beschriebene *N*-Mercurisalz des Isatins sich ebenso verhalten. Ähnlich wie bei diesen *N*-Isatin-Derivaten wird also auch im *N*-Isatoidsilber ein Isatinring zu isatinsaurem Salz aufgespalten und hierdurch die Lösung bewirkt.

Die Silbersalze der Isatine

verhalten sich dagegen gegen Alkalien ganz anders; sie sind darin unlöslich, werden aber zersetzt, und zwar wegen ihrer Unlöslichkeit nur langsam, aber augenblicklich in Pyridinlösung durch ammoniakalische Silberlösung; nur daß nicht Silberoxyd, sondern ebenso wie aus alkalischen Isatinlösungen, durch deren Oxydation metallisches Silber ausfällt. Die Silbersalze der Isatine sind also normale Sauerstoffsalze. Dies ist darum zu betonen, weil G. Heller, nach Widerlegung seiner irrigen Angaben von der Existenz zweier isomerer (*O*- und *N*-) Silbersalze, sie immer noch für Stickstoff-Salze hält, obgleich sie sich chemisch durch Übergang in *O*-Alkyläther und *O*-Benzoyl ester wie Sauerstoff-Salze verhalten und auch nicht die hellorange Farbe der *N*-Derivate, sondern den tieferen Farbenton der *O*-Derivate besitzen²⁾.

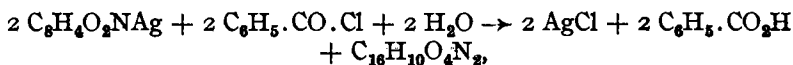
²⁾ B. 40, 1291—1300, 2757—2774 [1907], 50, 1199—1202 [1917], 51, 180—190, 1270—1281 [1918], 52, 437—446 [1919], 53, 1545—1551 [1920], 54, 2214—2222 [1921], 55, 2681—2697, 1006—1014 [1922], 56, 1591—1594, 1903 [1923].

Hiermit sind die zahlreichen Arbeiten G. Hellers über angeblich neue Isomeren in der Isatinteihe und die mit ihnen zusammenhängenden Arbeiten über die sogenannte Struktur-Assoziation und eine „wohl definierte enzymatische Synthese“ als unrichtig erwiesen³⁾.

Beschreibung der Versuche.



erhält man aus Isatinsilber und Benzoylchlorid unter sekundärer Mitwirkung des Wassers nach der empirischen Formulierung:



am besten folgendermaßen: Reines, nach meiner Vorschrift⁴⁾ dargestelltes, trocknes und fein gepulvertes Isatinsilber (zweckmäßig nur je 1 g) wird in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit absol. Äther oder Benzol angefeuchtet und dann etwas weniger als 1 Mol. reines frisch destilliertes Benzoylchlorid zugesetzt, das durch Schwenken des Kölbchens homogen verteilt wird. Das Gefäß wird hierauf sofort verschlossen und bei Zimmertemperatur 3–4 Tage stehen gelassen. Alsdann ist die Reaktion beendet, was an der rötlichen Farbe des Reaktionsgemisches zu erkennen ist. Letztere rührt von winzigen Kryställchen her, die aber weder durch irgendein Lösungsmittel unverändert zu extrahieren, noch mechanisch von dem sie fest einschließenden Silberchlorid zu trennen sind. Wahrscheinlich bestehen sie aus dem *O*-Benzoyl-isatin, das aber nicht, wie das stabilere Dimethylderivat isoliert werden kann. Die Masse wird nun 2–3-mal mit je 20–25 ccm Eisessig unter Erwärmen extrahiert, worauf sich nach dem Filtrieren und Erkalten allmählich ein feinkrystalliner Niederschlag des oben besprochenen und später zu beschreibenden anomalen Silbersalzes abscheidet. Dasselbe wird in möglichst wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen und fortgesetztem Schütteln vorsichtig gelöst, da es ohnedem leicht verklumpt und dann nur sehr schwierig zu lösen ist; beim Abkühlen krystallisiert es wieder aus. Man wiederholt das Verfahren, bis das Salz bei 204° schmilzt. Alsdann wird es wieder in gleicher Weise in Eisessig gelöst, aus der klaren, gelbroten Flüssigkeit das Silber durch möglichst wenig Salzsäure ausgefällt und das mit etwas heißem Eisessig ausgewaschene Filtrat allmählich unter Schütteln mit Wasser versetzt. Nur auf diese Weise erhält man sicher sofort das sonst sehr schwer zu reinigende Isatoid als orange-gelben, voluminösen, mikrokristallinischen Niederschlag. Es wird erst im Exsiccator, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ist alsdann bereits völlig rein; denn es zeigt dann stets denselben Schmelzpunkt: bei langsamem Erhitzen bei 178°, der aber bei raschem Erhitzen, besonders wenn es erst in der Nähe des Schmelzpunktes in den Apparat gebracht worden ist, bis auf 182° steigen kann, — eine Erscheinung, die von der geringen Zersetzung beim Schmelzen herrührt. So färbt es sich auch schon etwa bei 170° dunkel.

³⁾ Schließlich sei, was in anderer Hinsicht charakteristisch ist, noch erwähnt, daß A. Leulier, Bl. [4] 85, 1325 [1924], das Chlor-isatin als Enol formuliert, was den grundlegenden Arbeiten A. v. Baeyers über die Konstitution der Isatinderivate und über Tautomerie vollkommen widerspricht.

⁴⁾ B. 55, 3189 [1922].

0.1702 g Sbst.: 0.4091 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 14.28 ccm N (17°, 763 mm). — 0.1650 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 754 mm).

C₁₆H₁₀O₄N₂. Ber. C 65.3, H 3.4, N 9.5. Gef. C 65.57, 65.1, H 3.8, 3.8, N 9.77, 9.55.

Für die Molekulargewichts-Bestimmungen eigneten sich gut Campher, Eisessig und Aceton, nicht aber Chloroform, da das Isatoid beim Eintragen in letzteres meist zusammenbäckt und sich dann nur äußerst schwierig löst. Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast; Lösungsmittel: Campher, mol. Erniedrigung 40.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
0.3068	0.0194	8°	316	294
0.1434	0.0084	7.5°	312	

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Eisessig, mol. Erniedrigung 39.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
27.42	0.1864	0.08°	331	294
27.42	0.2791	0.12°	331	

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedemethode; Lösungsmittel: Aceton, mol. Erhöhung 18.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
15.84	0.1987	0.08°	282	294
15.84	0.1557	0.06°	295	

Das Isatoid entspricht also gerade auch in denjenigen Lösungsmitteln, von denen alle assoziierten Stoffe monomolar gelöst werden, der dimolaren Isatin-Formel C₁₆H₁₀O₄N₂, ist also weder ein Isomeres noch, wie das Isatol nach G. Heller, ein Trimeres des Isatins.

Das Isatoid löst sich sehr leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Aceton, Pyridin und Methylal, etwas weniger in Wasser, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, stets mit schwach orange-gelber Farbe. Allein nur aus der heißgesättigten Eisessiglösung kann es durch Zusatz einiger Tropfen Salz- oder Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser in mikrokrystallinem Zustande erhalten werden. Dagegen scheiterten alle Versuche, es aus einem anderen Lösungsmittel krystallisiert abzuschneiden; denn durch Zusatz von Wasser fällt es dann fast stets ölig aus und beim Abdunsten der Lösungen hinterbleiben lackartige Rückstände von rötlich-gelber Farbe, die höchstens Andeutung zur Krystallisation zeigen. Nach dem Zerreiben schmelzen sie äußerst unscharf, weil sie nach den folgenden Analysen als Solvate erwiesen worden sind, welche die addierten Lösungsmittel — fast stets $\frac{1}{4}$ Mol. — sehr langsam verlieren. Bei diesen Versuchen wurden die Lösungen im Exsiccator über Schwefelsäure unter öfterem Umrühren erst gewichtskonstant gemacht und die Rückstände bei 100—110° wieder bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, woraus sich die Menge des addierten Lösungsmittels ergab.

0.1012 g in Aceton, Zunahme: 0.0058 g = 5.7%, ber. für $\frac{1}{4}$ Mol. Aceton 4.9%. — 0.0581 g in Eisessig, Zunahme: 0.0033 g = 5.2%, ber. für $\frac{1}{4}$ Mol. Eisessig 5.1%. — 0.1007 g in Äthylalkohol, Zunahme: 0.0039 g = 3.8%, ber. für $\frac{1}{4}$ Mol. Alkohol 3.9%.

Auch aus Methylal, das G. Heller zur Krystallisation seines Isatols besonders bevorzugt, wurde nur ein glänzender, spröder Lack erhalten, der 1 Mol. Methylal enthielt:

0.0264 g Sbst., Zunahme: 0.0070 g = 26.5%, ber. für 1 Mol. Methylal 25.8%.

Gleich dem Isatol löst sich auch das Isatoid in Natronlauge mit rötlicher Farbe und wird daraus anfangs unverändert wieder gefällt, aber nach einiger

Zeit unter Aufhellung der Farbe in isatinsaures Salz gespalten. Wohl definierte Alkalisalze ließen sich nicht erhalten. Gasförmiges Ammoniak wird nur sehr langsam und auffallenderweise unter Grünfärbung, aber nur zu etwa $\frac{1}{4}$ Mol. addiert. Essigsäure-anhydrid lieferte ebensowenig eine krystallisierende Acetylverbindung. Die Indophenin-Reaktion zeigt das Isatoid gleichfalls nicht. So ist das einzige gut definierte Derivat das kompliziert zusammengesetzte



Dieses anomale Salz entsteht zwar aus reinem Isatinsilber und Benzoylchlorid stets als primäres Hauptprodukt, allein aus unreinem, silberoxydhaltigem Salz nur in geringer Menge und auch nur dann, wenn das Benzoylchlorid in etwas weniger als der berechneten Menge verwendet wurde. Wegen seiner komplizierten Zusammensetzung wurde festgestellt, daß es keine Acetyl- oder Benzoylgruppen enthält; denn nach Zersetzung des Salzes durch Kochen mit Natronlauge und nachherigem Ansäuern mit Schwefelsäure war im Wasserdampf-Destillat weder Essigsäure noch Benzoessäure nachzuweisen. Das Salz wurde, wie oben angeführt, durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus warmem Eisessig bis zum konstanten Schmp. 204⁰ gereinigt.

0.1948 g Sbst.: 0.4063 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 8.8 ccm N (15⁰, 758 mm). — 0.1672 g Sbst.: 10.32 ccm N (14.5⁰, 761 mm). — 0.0632 g Sbst.: 0.0105 g AgCl. — 0.0820 g Sbst.: 0.0134 g AgCl.

C₃₀H₄₈O₂₀N₁₀Ag₂. Ber. C 56.9, H 2.8, N 8.3, Ag 12.8.

Gef. „ 56.9, 57.0, „ 3.4, 3.6, „ 7.2, 7.34, „ 12.44, 12.30.

Diese Prozentzahlen sind trotz der um 1% zu niedrig gefundenen Stickstoff-Werte nur mit der obigen empirischen Formel vereinbar.

Dasselbe komplizierte Silbersalz wird auch aus freiem Isatoid durch Silberacetat erhalten; am besten so, daß man aus der Lösung des Salzes in heißem Eisessig das Silber durch Zusatz von möglichst wenig Salzsäure ausfällt, das Filtrat erst mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann mit einer Silberacetatlösung versetzt. Die alsdann entstehende Fällung zeigt alle Eigenschaften und namentlich auch denselben Silbergehalt wie das ursprüngliche Salz.

0.0832 g Sbst.: 0.0140 g AgCl. — 0.0571 g Sbst.: 0.0095 g AgCl.

C₃₀H₄₈O₂₀N₁₀Ag₂. Ber. Ag 12.8. Gef. Ag 12.66, 12.52.

In Alkalien löst sich das Silbersalz sehr leicht und völlig klar. Wie das feste Salz etwas rotstichiger ist als das feste Isatoid, so ist auch die alkalische Lösung noch etwas röter als die des Isatoids. Bei gewöhnlicher Temperatur trübt sie sich erst nach einigen Stunden, wird aber beim Kochen sehr rasch zersetzt. Der Niederschlag enthält außer Silberoxyd noch etwas metallisches Silber, da er sich in Essigsäure nicht vollständig löst. Diese Verunreinigung rührt davon her, daß sich das Isatoidsalz in der alkalischen Lösung allmählich zu isatinsaurem Salz aufspaltet, und daß letzteres, wie festgestellt wurde, alkalische bzw. ammoniakalische Lösung von Silberoxyd zu Silber reduziert.

Silbersalz des Isatoid-monomethyläthers, C₁₇H₁₁O₄N₂Ag.

Der hierzu erforderliche Isatoid-monomethyläther vom Schmp. 226⁰ wurde nach meinen Angaben⁵⁾ aus dem Isatin-O-methyläther durch Be-

⁵⁾ B. 55, 3190 [1922].

handeln mit wasserhaltigem Eisessig dargestellt. Er kann aus der Pyridinlösung durch Zusatz von Wasser in schönen Krystallen erhalten werden. Wird eine abgewogene Menge in Äthylalkohol gelöst und allmählich mit einer wäßrigen Lösung von Silberacetat im geringen Überschuß versetzt, so scheidet sich das Silbersalz meist sofort, mitunter auch erst nach einigen Minuten als rote, mikrokristalline Masse aus, die von etwas mitgerissem Silberacetat durch Auskochen mit Wasser befreit wird. Auch dieses Salz ist in Alkali mit orangener Farbe löslich, nur etwas schwieriger als das vorher beschriebene Isatoidsilber, wogegen es von Eisessig viel leichter aufgenommen wird. Auch in Pyridin ist es leicht löslich.

0.1330 g Sbst.: 0.0350 g Ag. — 0.0255 g Sbst.: 0.0067 g Ag.

$C_{17}H_{11}O_4N_2Ag$. Ber. Ag 26.0. Gef. Ag 26.3, 26.3.

N-Mercuri-isatin, $(C_8H_4O_2N)_2Hg (+ 1 H_2O)$,

wird aus der alkohol. Lösung von 2 Mol. Isatin durch Zusatz der wäßrigen Lösung von 1 Mol. Mercuriacetat als orangefarbener Niederschlag gefällt, nach dem Auswaschen und Trocknen zur Reinigung in Pyridin gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt. Das exsiccator-trockne Salz verliert bei 105° 1 Mol. H_2O .

Ber. H_2O 3.5, N 5.69. Gef. H_2O 3.84, 4.04, N 5.94.

Auch dieses *N*-Salz löst sich in Natronlauge und scheidet erst nach langem Stehen, schneller beim Erwärmen, Quecksilberoxyd aus.

Schließlich noch die Angaben über die Reaktion von 5-Brom-isatin und 3.5-Dichlor-isatinsilber mit Benzoylchlorid. Die nach der obigen Methode dargestellten Silbersalze, namentlich das Dichlorsalz, sind intensiver violett als die halogenfreien Silbersalze.

$C_8H_3O_2NBrAg$. Ber. Ag 32.40. Gef. Ag 32.13.

Die Umsetzung mit Benzoylchlorid in der oben beschriebenen Weise ergab bei gewöhnlicher Temperatur statt der beiden von G. Heller kaum charakterisierten Halogen-isatole nur die beiden gelben *N*-Benzoylderivate. Das Dichlorderivat wurde durch seinen bereits bekannten Schmp. 145—146° identifiziert; das Bromderivat schmilzt bei 195—196°. Die beiden „Isatole“ konnten auch hier nicht aufgefunden werden. Hiermit soll natürlich die untergeordnete Bildung halogener Isatoide nicht in Abrede gestellt, sondern nur erklärt werden, daß diese Stoffe nicht den ihnen von G. Heller beigelegten monomolaren Strukturformeln entsprechen, also keine Isatole sein können.